

ENERGY BEAM CURABLE COMPOSITION AND ITS CURED PRODUCT

Patent number: JP10168160
Publication date: 1998-06-23
Inventor: TANIGUCHI NOBUO; YOKOSHIMA MINORU
Applicant: NIPPON KAYAKU CO LTD
Classification:
- International: C08G59/40
- european:
Application number: JP19960346564 19961211
Priority number(s):

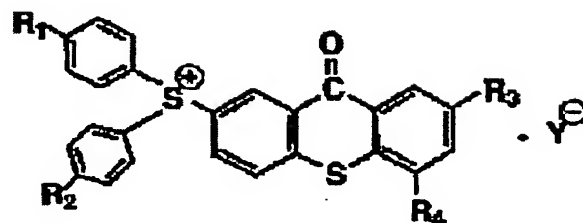
Also published as:

 JP10168160 (

Abstract of JP10168160

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of exhibiting excellent curing property even when pigment is included and exhibiting excellent gloss and solvent resistance after curing and useful for various ink, coating material, etc., by including a specific cationic photopolymerization initiator and a crosslinking agent.

SOLUTION: This curable composition comprises (A) an epoxy compound, (B) an onium salt having ≥ 100 maximum molar extinction coefficient between 360 and 500nm wavelength e.g. an onium salt having thioxathone structure such as a compound of the formula [R1 and R2 are each H, an alkyl, a halogen or a (hydroxy)alkyloxy; R3 and R4 are each a halogen, an alkyl or an alkoxy; Y is SbF₆, PF₆ or B(C₆F₅)₄] and (C) a crosslinking agent such as an alkoxyalated melamine, and as necessary, further (D) a pigment.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-168160

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 8 G 59/40

識別記号

F I

C 0 8 G 59/40

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-346564

(22) 出願日 平成 8 年(1996)12月11日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見 1 丁目11番 2 号

(72) 発明者 谷口 信雄

埼玉県浦和市井沼方263

(72) 発明者 横島 実

茨城県取手市井野台 4 - 6 - 32

(54) 【発明の名称】 エネルギー線硬化性組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【課題】 顔料を含有する組成物の硬化性に優れ、硬化物は、耐溶剤性、光沢等に優れた新規なエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物を提供する。

【解決手段】 エポキシ化合物 (A) と波長 360 ~ 500 nm の間の最大モル吸光係数が 100 以上のオニウム塩である光カチオン重合開始剤 (B) と架橋剤 (C) と任意成分として顔料 (D) を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】エポキシ化合物(A)と波長360～500nmの間の最大モル吸光係数が100以上のオニウム塩である光カチオン重合開始剤(B)と架橋剤(C)と任意成分として顔料(D)を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物。

【請求項2】請求項1記載の光カチオン重合開始剤(B)がチオキサントン構造を有するオニウム塩であることを特徴とするエネルギー線硬化性組成物。

【請求項3】請求項1記載の架橋剤(C)がアルコキシ化メラミンであることを特徴とするエネルギー線硬化性組成物。

【請求項4】請求項1～3に記載の組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なエネルギー線硬化性組成物に関する。より詳細には、特に顔料を含有してなる組成物の硬化性に優れ、エネルギー線照射による硬化後、更に熱による硬化により特性の優れた硬化物の得られるエネルギー線硬化性組成物及び硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】光重合性組成物は、印刷インキ、塗料、コーティング、液状レジストインキ等の分野において、省エネルギー、省スペース、無公害性等の要請から盛んに研究され、実用化が検討されてきた。しかし、これらの研究の大部分は二重結合のラジカル重合反応に基づくものであった。カチオン重合性物質、例えば、エポキシ樹脂は物性的には優れた材料であるが光重合させることは困難で、今までアクリル変性することにより二重結合を導入した材料が主に使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】光によりエポキシ樹脂を硬化されるのに、例えば米国特許第3794576号には感光性芳香族ジアゾニウム塩を光重合開始剤として使用し光照射により光重合開始剤を分解し、ルイス酸を放出することによりエポキシ樹脂を重合する方法が提案されている。しかしながら芳香族ジアゾニウム塩は光分解によりルイス酸と同時に窒素ガスを放出し、そのためにエポキシ樹脂の膜厚が15μ以上になると塗膜が発泡し、厚塗りの用途には適さない。更に、又、エポキシ樹脂との混合物は光が存在しない時でも、徐々に硬化が進行する等、保存安定性に問題があり、一液性の組成物とはいえない。上記のジアゾニウム塩系開始剤の欠点を克服すべく、種々検討がなされ、厚塗り性及び保存安定性の改良された技術として芳香族スルホニウム塩系や芳香族ヨードニウム塩系開始剤及びそれらを含有する硬化性樹脂組成物が特公昭52-14278号公報、特公昭52-14277号公報、特開昭54-53181号公報、特公昭59-19581号公報及び特開昭56-5

5420号公報等に開示されている。しかしながら着色されてなる組成物に関する硬化性に乏しく、改善の提案もされていない。又、光重合組成物の使用される分野が拡大するにつれて、市場の要求に対応するために、新規な組成物の提供は重要である。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意研究の結果、波長360～500nmの間の最大モル吸光係数が100以上のオニウム塩である光カチオン重合開始剤と架橋剤を含有させることにより顔料を含む組成物においても硬化性に優れ、優れた特性が得られるエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物を提供することに成功した。

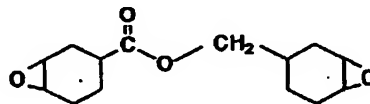
【0005】すなわち、本発明は、(1)エポキシ化合物(A)と波長360～500nmの間の最大モル吸光係数が100以上のオニウム塩である光カチオン重合開始剤(B)と架橋剤(C)と任意成分として顔料(D)を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物、(2)(1)項記載の光カチオン重合開始剤(B)がチオキサントン構造を有するオニウム塩であることを特徴とするエネルギー線硬化性組成物、(3)(1)項記載の架橋剤(C)がアルコキシ化メラミンであることを特徴とするエネルギー線硬化性組成物、(4)(1)～(3)項記載の組成物の硬化物に関する。

【0006】本発明の実施にあたって、好ましいエポキシ化合物(A)としては、従来公知の芳香族エポキシ化合物脂環式エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物を必要とする性能に応じて単独あるいは混合して使用することができるが、紫外線による硬化性の速さから脂環式エポキシ化合物が特に好ましい。脂環式エポキシ化合物としては、シクロヘキセンオキサイドあるいはシクロペンテンオキサイドをその分子構造中に含有するものが好適に用いられる。

【0007】脂環式エポキシ化合物の具体例を以下に挙げる。

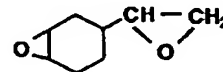
【0008】

【化1】



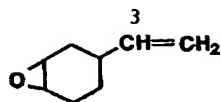
【0009】

【化2】



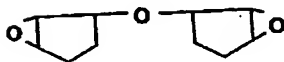
【0010】

【化3】



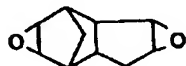
【0011】

【化4】



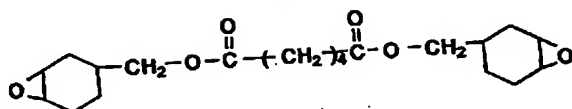
【0012】

【化5】



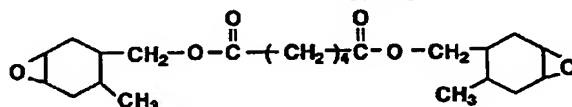
【0013】

*



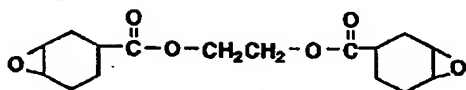
【0016】

※ ※ 【化9】



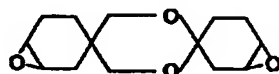
【0017】

【化10】



【0018】

【化11】

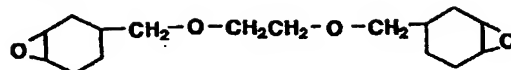


【0019】脂肪族エポキシ化合物としては、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、などが挙げられる。芳香族エポキシ化合物としては、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0020】光カチオン重合開始剤(B)は、波長360~500nmの間の最大モル吸光係数が100以上のオニウム塩である。その具体例としては、例えば、チオキサントン構造を有するオニウム塩、アンスラキノン構造を有するオニウム塩、アクリドン構造を有するオニウム塩等を挙げることができる。チオキサントン構造を有するオニウム塩は例えば、下記の一般式(1) ★

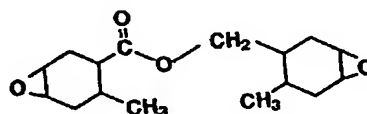
化合物No. R₁ R₂ R₃ R₄ Y

* 【化6】



【0014】

【化7】



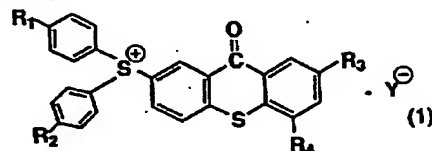
10

【0015】

【化8】

★ 【0021】

【化12】



30

40

【0022】(式中、R₁、R₂は、それぞれ水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシアルキルオキシ基、アルコキシ基を表し、R₃、R₄は、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基を表し、YはS、b、F、PF₆、又はB(C₆F₅)₄を表す。)で示される化合物が挙げられる。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等のC₁~C₄のアルキル基があげられ、ハロゲン原子としては、例えばF、Cl、Br、I等があげられ、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等のC₁~C₂のアルコキシ基があげられ、ヒドロキシアルキルオキシ基としては、例えば、ヒドロキシメチルオキシ基、ヒドロキシエチル基等のC₁~C₂のヒドロキシアルキルオキシ基があげられる。その具体例を表1にあげる。

【0023】

【表1】

5

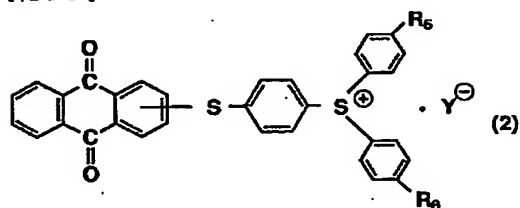
6

1-1	-CH ₃	-CH ₃	C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	PF ₆
1-2	-CH ₃	-CH ₃	C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	SbF ₆
1-3	-F	-F	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	SbF ₆
1-4	-OC ₂ H ₄ OH	-OC ₂ H ₄ OH	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	PF ₆
1-5	-CH ₃	-CH ₃	C ₃ H ₇ (iso)	-H	PF ₆
1-6	-CH ₃	-CH ₃	C ₃ H ₇ (iso)	-H	SbF ₆
1-7	-F	-F	C ₃ H ₇ (iso)	-H	PF ₆
1-8	-F	-F	-C ₃ H ₇ (iso)	-H	SbF ₆
1-9	-OCH ₃	-OCH ₃	-C ₃ H ₇ (iso)	-H	SbF ₆
1-10	H	-H	-C ₃ H ₇ (iso)	-H	B(C ₆ F ₅) ₄
1-11	-CH ₃	CH ₃	Cl	-H	PF ₆
1-12	-F	-F	-Cl	-H	PF ₆
1-13	-F	-F	-Cl	-H	SbF ₆

【0024】アンスラキノンを有するスルホニウム塩は例えば、下記の一般式(2)

【0025】

【化13】



【0026】(式名、R₁、R₂はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシアルキルオキシ*

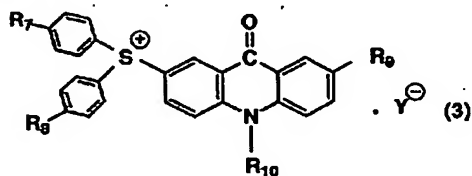
化合物No.	置換位置	R ₁	R ₂	Y
2-1	1	CH ₃	-CH ₃	PF ₆
2-2	1	-CH ₃	-CH ₃	SbF ₆
2-3	1	-H	-F	SbF ₆
2-4	1	-H	-H	B(C ₆ F ₅) ₄
2-5	2	-C ₃ H ₇ (iso)	-C ₃ H ₇ (iso)	SbF ₆

注) 置換位置とはアンスラキノンを有するスルホニウム塩の硫黄原子の結合位置のことである。

【0028】アクリドン構造を有するスルホニウム塩を例えば下記の一般式(3)

【0029】

【化14】



化合物No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Y
3-1	-F	-F	-Cl	-(n-C ₄ H ₉)	SbF ₆
3-2	-F	-F	-Cl	-(n-C ₄ H ₉)	PF ₆

【0032】これらのスルホニウム塩以外にも、例えば特開平8-165290号公報に記載されている化合物が例示される。本発明で使用する上記の(B)成分とし

*基または、アルコキシ基を表し、XはSbF₆、PF₆、またはB(C₆F₅)₄を表す。)で示される化合物が挙げられる。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等のC₁~C₄のアルキル基があげられ、ハロゲン原子としては、例えば、F、Cl、Br、I等があげられ、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基等のC₁~C₄のアルコキシ基があげられる。その具体例を表2にあげる。

【0027】

【表2】

※【0030】(式中、R₁、R₂、R₃は、それぞれハロゲン原子又はアルキル基をR₄はアルキル基を、YはSbF₆又はPF₆を表す。)で示される化合物が挙げられる。アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基等のC₁~C₄のアルキル基があげられ、ハロゲン原子としては、例えばF、Cl、Br、I等があげられる。その具体例を表3にあげる。

【0031】

※【表3】

ては、波長360~500nmの波長領域における最大モル吸光係数が100以上、好ましくは1000以上、特に好ましくは2000以上であるものがよい。波長3

60nm以上で吸収が無かったり、モル吸光係数が100以下の場合、硬化しなかったりあるいは硬化が遅く問題となる。これらのスルホニウム塩のうち好ましいものとしては、例えば、No. 1-2、No. 1-6、No. 1-7、No. 1-8、No. 1-11、No. 1-12、No. 1-13等のチオキサントン構造を有するスルホニウム塩があげられる。

【0033】架橋剤(C)は、水酸基、カルボキシル基あるいはエポキシ基等と加熱により付加、縮合反応等により反応する反応基を有する化合物であればどれでも良い。具体的には、例えば、アルコキシ化メラミン(例えば、ヘキサメトキシメラミン、ヘキサプトキシメラミン等)、アルコキシ化ベンゾグアナミン(例えば、テトラメトキシベンゾグアナミン、テトラプトキシベンゾグアナミン等)等を挙げることができる。

【0034】顔料(D)の具体例としては、例えば、カーボンブラック、黄鉛、モリブデン赤、ベンガラ、二酸化チタン、あるいは酸化アミルで被覆されたルチル型二酸化チタン等の無機顔料、シアニングリーン、シアニンブルー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、ブリリアントカーミン6B、レークレッドC、パーマネントレッドF5R等の有機顔料等を挙げることができる。

【0035】本発明の組成物の各成分(A)～(D)の使用割合は、(A)成分は、30～95重量%が好ましく、特に好ましくは40～90重量%であり、(B)成分は、0.1～15重量%が好ましく、特に好ましくは、1～10重量%であり、(C)成分は、0.1～20重量%が好ましく、特に好ましくは、0.5～10重量%であり、(D)成分は、0～70重量%が好ましく、特に好ましくは、0～50重量%である。

【0036】本発明のエネルギー線硬化性組成物は、(A)～(D)成分を混合、溶解、分散、混練により調製することができる。

【0037】本発明の硬化性組成物は、紫外線等のエネルギー線を照射することにより0.1秒～数分後に指触乾燥状態あるいは溶媒不溶性の状態に硬化することかできる。適当なエネルギー線としては、光カチオン重合開始剤の分解を誘発するエネルギーを有する限りいかなるものでもよいが、好ましくは、高、低圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハイドランプ、殺菌灯、レーザー光などから得られる200nm～500nmの波長を有するエネルギー線を使用するのが好ましい。エネルギー線への暴露は、エネルギー線の強度によるが、通常0.1秒～10秒程度で十分である。しかし、比較的厚い塗装物については、それ以上の時間をかけるのが好ましい。エネルギー線照射後0.1秒～数分後には、ほとんどの組成物はカチオン重合により指触乾燥するが、カチオン重合反応を促進するための加熱を併用することも場合によっては好ましい。

【0038】本発明には、さらにカチオン重合を損わな

い範囲で希釈のため溶剤や、改質のための樹脂類(例えば、構造中に、水酸基、カルボキシル基を有していても良いアクリルポリマー、ポリウレタンポリマー、ポリエステルエラストマー、ポリ塩化ビニルポリマー、アクリロニトリルゴム等)や(メタ)アクリル酸エステル化合物(例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応物であるエポキシ(メタ)アクリレート、これらエポキシ(メタ)アクリレートと多塩基酸無水物

(例えば、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸等)の反応物、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステルポリ(メタ)アクリレート等のオリゴマー類、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサ(メタ)アクリレート等のモノマー等)、ビニルエーテル化合物(例えば、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、シクロヘキシル-1,4-ジメチロールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリシクロデカンジメチロールジビニルエーテル、ポリウレタンポリビニルエーテル類、ポリエステルポリビニルエーテル類、フェノール・ノボラックポリビニルエーテル類等)を使用することができる。

また例えば、電気特性を改良する目的などのため有機カルボン酸や酸無水物を使用したり、あるいはゴム弾性をもたせるなどの目的でポリオール類、その他可とう性ブレポリマーを混合することができる。

【0039】本発明の組成物は、更に、染料、充填剤、帯電防止剤、難燃剤、消泡剤、流動調整剤、光安定剤、カップリング剤、有機溶剤等を混合して用いることができる。本発明の組成物は、金属、木材、紙、ゴム、プラスチック、ガラス、セラミック製品等に使用することができる。さらに本発明の具体的な用途としては、食缶等の金属缶用のホワイトインキ、各種印刷インキ、塗料、レジストインキ、目止め剤等が挙げられる。

【0040】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、実施例中の部は、重量部である。

実施例1～3、比較例1、2

表1に示す配合組成(数値は重量部である。)に従ってエネルギー線硬化性組成物を配合し、三本ロールミルで混練りした。これをアルミニウム板の上に10μmの厚さにバーコーターで塗布し、メタルハイドランプ(80W/cm²)で8cmの距離から紫外線を200mJ/

50

cm² 照射し、硬化させた。次いで150℃で30分間、加熱することにより十分硬化させた。調製された組成物の硬化物の耐溶剤性、光沢について試験した。それらの結果を表1に示す。

【0041】耐溶剤性（紫外線硬化後）：硬化塗膜をメチルエチルケトンに染め込ませた脱脂綿で10回ラビングした後の、塗膜の状態を観察した。

○・・・塗膜に全く異常はなし。

△・・・光沢がなくなり、やや薄くなっている。

×・・・塗膜が剥離し溶解した。

【0042】耐溶剤性（加熱硬化後）：硬化塗膜をメチルエチルケトンに染め込ませた脱脂綿で100回ラビン＊

＊グした後の塗膜の状態を観察した。

○・・・塗膜に全く異常なし。

△・・・光沢がなくなり、やや薄くなっている。

×・・・塗膜が剥離し溶解した。

【0043】光沢：加熱硬化後の塗膜の表面を目視判定した。

○・・・光沢が良好である。

△・・・ややくもりがある。

×・・・全く光沢がない。

【0044】

【表1】

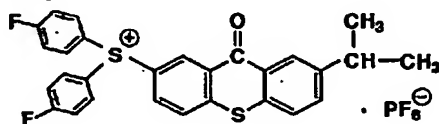
表1

	実施例			比較例
	1	2	3	1
(A) 成分				
3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカーボキシレート	50	45	45	45
ビスフェノールAジグリシジルエーテル		10	10	10
(B) 成分				
PCI-062 *1	3		1.5	
PCI-064 *2		3	1.5	
UVI-6990 *3				6
(C) 成分				
ヘキサメトキシメラミン	5	5	5	5
(D) 成分				
二酸チタン	50	45	45	45
その他				
界面活性剤（日本ユニカー社製「L-7604」）	0.5	0.5	0.5	0.5
耐溶剤性				
紫外線硬化後	○	○	○	×
加熱硬化後	○	○	○	×
光沢	○	○	○	×

【0045】注) *1 PCI-061：日本化薬（株）製、光カチオン重合開始剤、黄色粉末、波長382nmでのモル吸光係数5090、構造式は、

【0046】

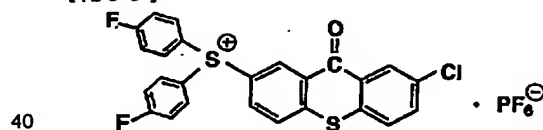
【化15】



【0047】*2 PCI-062：日本化薬（株）製、光カチオン重合開始剤、黄色粉末、波長385nmでのモル吸光係数5000、構造式は、

【0048】

【化16】



40

【0049】*3 UVI-6990：ユニオンカーバイド（株）製、光カチオン重合開始剤。プロピレンカーボネート50%、希釈品、波長360nm以上の吸収なし。

【0050】表1の結果から明らかなように、本発明の組成物は、硬化性、耐溶剤性、光沢に優れている。

【0051】

【発明の効果】本発明のエネルギー線硬化性組成物は、硬化性、耐溶剤性、光沢等に優れ、優れた物性の硬化物

を与える。

11

(7)

特開平10-168160

12